

PCT/JP 2004/012463

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

06.09.2004

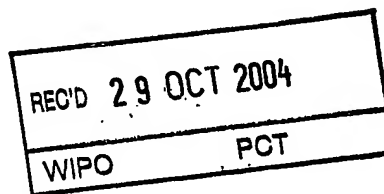
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 9 月 9 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 1 7 4 5 6  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 3 1 7 4 5 6 ]

出 願 人  
Applicant(s): 三 洋 電 機 株 式 有 限 公 司

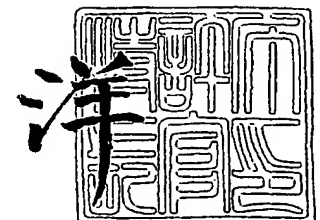


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 LCA1030076  
【提出日】 平成15年 9月 9日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 10/40  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
                                社内  
    【氏名】 高橋 康文  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
                                社内  
    【氏名】 藤本 洋行  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
                                社内  
    【氏名】 木下 晃  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
                                社内  
    【氏名】 戸出 晋吾  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
                                社内  
    【氏名】 中根 育朗  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
                                社内  
    【氏名】 藤谷 伸  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000001889  
    【氏名又は名称】 三洋電機株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100111383  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 芝野 正雅  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 013033  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

正極活物質としてコバルト酸リチウムを含む正極と、黒鉛材料を含む負極と、溶媒としてエチレンカーボネートを含む非水電解液とを備え、4.3 V以上の充電終止電圧で充電される非水電解質二次電池において、前記コバルト酸リチウムの粒子表面にジルコニウムを含む化合物が付着していることを特徴とする非水電解質二次電池。

**【請求項 2】**

正極活物質としてコバルト酸リチウムを含む正極と、黒鉛材料を含む負極と、溶媒としてエチレンカーボネートを含む非水電解液とを備え、4.3 V以上の充電終止電圧で充電される非水電解質二次電池において、

前記正極活物質が、リチウム塩と四酸化三コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) とジルコニウム化合物との混合物を焼成することにより得られたものであり、前記コバルト酸リチウムの粒子表面にジルコニウム化合物が付着していることを特徴とする非水電解質二次電池。

**【請求項 3】**

前記混合物の焼成温度が700℃以上900℃未満であることを特徴とする請求項 2 記載の非水電解質二次電池。

**【請求項 4】**

電池の充電終止電圧を4.4 Vとした場合に前記正極及び前記負極の対向する部分の充電容量比（負極／正極）が1.0～1.2の範囲内であることを特徴とする請求項 2 及び 3 記載の非水電解質二次電池。

**【請求項 5】**

前記非水電解液の溶媒におけるエチレンカーボネートの含有割合が10～20体積%であることを特徴とする請求項 2～4 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

**【請求項 6】**

前記正極活物質に含まれるジルコニウムの量が、コバルトとジルコニウムの合計モル量に対して0.1モル%以上1モル%未満であることを特徴とする請求項 2～5 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

**【請求項 7】**

前記コバルト酸リチウムの表面に付着しているジルコニウム化合物の粒子径が100nm以上3  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 2～6 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

**【請求項 8】**

正極活物質として粒子表面にジルコニウム化合物が付着しているコバルト酸リチウムを含む正極と、黒鉛材料を含む負極と、溶媒としてエチレンカーボネートを含む非水電解液とを備え、4.3 V以上の充電終止電圧で充電される非水電解質二次電池の製造方法であって、

前記正極活物質は、リチウム塩と四酸化三コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) とジルコニウム化合物との混合物を700℃以上900℃未満で焼成することを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

**【請求項 9】**

前記正極活物質に含まれるジルコニウムの量が、コバルトとジルコニウムの合計モル量に対して0.1モル%以上1モル%未満となるようにしたことを特徴とする請求項 8 記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解質二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、金属リチウム、リチウムイオンを吸蔵・放出し得る合金、もしくは炭素材料などを負極活物質とし、化学式： $LiMO_2$ （Mは遷移金属）で表わされるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

【0003】

上記リチウム遷移金属複合酸化物の例としては、コバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）が代表的なものとして挙げられ、既に非水電解質二次電池の正極活物質として実用化されている。しかしながら、上記のコバルト酸リチウムを単独で用いた場合には、コバルト酸リチウムの構造劣化や正極表面における電解液の分解が原因となり、充放電サイクルに伴う容量低下が認められた。

【0004】

このような容量低下を改善するため、コバルトの一部を金属で置換することが試みられており、特許文献1においては、コバルトの一部をタングステン、マンガン、タンタル、チタン、ニオブで置換することが検討されている。また、コバルト以外の他の元素を正極に添加することが試みられており、特許文献2においては、コバルト酸リチウムにジルコニウムを添加することが検討されている。

【0005】

しかしながら、上記特許文献1に開示された非水電解質二次電池では、充電終止電圧を4.3V以上に設定した場合に、充放電サイクル特性が低下するという問題があった。

【0006】

コバルト酸リチウムなどのリチウム遷移金属酸化物を正極活物質として用い、黒鉛材料などを負極活物質として用いた非水電解質二次電池においては、一般に充電終止電圧を4.1~4.2Vとしている。この場合、正極活物質は、その理論容量に対して50~60%しか利用されていない。従って、充電終止電圧をより高くすれば、正極の容量（利用率）を向上させることができ、容量及びエネルギー密度を高めることができる。しかしながら、電池の充電終止電圧を高めて、正極の充電深度を深くすると、正極表面における電解液の分解及び正極活物質の構造劣化等が生じやすくなる。このため、充放電サイクルによる劣化は、従来4.1~4.2Vを充電終止電圧とする場合よりも顕著となる。

【0007】

また、上記特許文献2に開示された非水電解質二次電池では、リチウム塩と炭酸コバルト（ $CoCO_3$ ）とジルコニウム化合物との混合物を熱処理し、酸化ジルコニウム（ $ZrO_2$ ）等でコバルト酸リチウム表面を覆い、これにより、正極表面の電解液の分解や正極活物質の結晶構造の破壊を抑制し、充放電サイクルの改善を図っている。

【0008】

しかしながら、上記特許文献2に開示された方法で作製した非水電解質二次電池では、コバルト酸リチウムの表面がイオン伝導性のないジルコニウム化合物（ $ZrO_2$ や $Li_2ZrO_3$ ）で覆われているため、正極活物質自体の充放電特性が低下し、電池の充放電特性が低下するという問題があった。

【特許文献1】特開平3-201368号公報

【特許文献2】特許第2855877号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、上記課題を解決するものであって、コバルト酸リチウムを正極活物質とし、負極材料に黒鉛材料を用いる非水電解質二次電池において、充放電サイクル特性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる非水電解質二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、正極活物質としてコバルト酸リチウムを含む正極と、黒鉛材料を含む負極と、溶媒としてエチレンカーボネートを含む非水電解液とを備え、4.3V以上の充電終止電圧で充電される非水電解質二次電池において、前記コバルト酸リチウムの粒子表面にジルコニウム化合物が付着していることを特徴とする。尚、本発明においては、コバルト酸リチウムの粒子表面の80%以上が露出している場合に、ジルコニウム化合物が付着しているとみなす。

【0011】

また本発明は、正極活物質としてコバルト酸リチウムを含む正極と、黒鉛材料を含む負極と、溶媒としてエチレンカーボネートを含む非水電解液とを備え、4.3V以上の充電終止電圧で充電されるように設計された非水電解質二次電池において、正極活物質が、リチウム塩と四酸化三コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) とジルコニウム化合物との混合物を焼成することにより得られたものであり、コバルト酸リチウムの粒子表面にジルコニウムを含む化合物が付着していることを特徴とする。

【0012】

本発明に従い上記正極活物質を用いることにより、充電終止電圧を4.3V以上に設定して充放電しても、充放電サイクル特性の低下を伴うことなく充放電することができる。従って、充放電容量を従来より高めることができる。

【0013】

この理由は、コバルト酸リチウムの粒子表面にジルコニウム化合物が付着している正極活物質を用いることより、活物質表面上での電解液の酸化反応が抑制されたためと考えられる。

【0014】

本発明においては、コバルト酸リチウムの粒子表面の80%以上は露出し、電解液と接触している。さらに、コバルト酸リチウムの粒子表面にジルコニウム化合物が付着していることにより、理由は定かでないが、コバルト酸リチウム表面の活性が下がり、これにより高電位下での活物質表面上での電解液の酸化反応が抑制されると推測される。

【0015】

また、本発明においては、出発原料としてリチウム塩と四酸化三コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) とジルコニウム化合物との混合物を用い、焼成温度が700℃以上900℃未満とすることが好ましい。

【0016】

十分な充放電容量を示すコバルト酸リチウムを得るためには、焼成温度は700℃以上が好ましく、また、ジルコニウムがコバルト酸リチウム中へ拡散してしまうのを防止するためには、焼成温度が900℃未満であることが好ましいためである。

【0017】

また本発明は、電池の充電終止電圧を4.4Vとした場合に、正極及び負極の対向する部分の充電容量比（負極／正極）が1.0～1.2の範囲内であることが好ましい。電池の充電電圧を4.3V以上とする本発明においては、電池の充電終止電圧を4.4Vとした場合の正極と負極の充電容量比を1.0以上に設定しておくことにより、負極の表面に金属リチウムが析出するのを防止することができる。従って、電池のサイクル特性及び安全性を高めることができる。

【0018】

また本発明は、非水電解液の溶媒におけるエチレンカーボネート (EC) の含有割合が10～20体積%であることが好ましい。

## 【0019】

エチレンカーボネートの含有量が少なすぎると、負極に黒鉛材料を使用しているため、充放電ができない。また、エチレンカーボネートの含有量が多すぎると、高電位下での正極活物質の酸化分解が進行し正極活物質の劣化が大きくなる。

## 【0020】

尚、本発明においてエチレンカーボネート（EC）と共に用いる非水電解質の溶媒としては、従来よりリチウム二次電池の電解質の溶媒として用いられているものを用いることができる。特にエチレンカーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒、エチレンカーボネートと鎖状カーボネートと環状カーボネートとの混合溶媒が好ましく用いられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）、環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などが挙げられる。

## 【0021】

本発明における非水電解質の溶質としては、リチウム二次電池において一般に溶質として用いられるリチウム塩を用いることができるが、 $\text{LiPF}_6$ （ヘキサフルオロリン酸リチウム）が好ましく用いられる。高い充電電圧で充電する場合、正極の集電体であるアルミニウムが溶解しやすくなるが、 $\text{LiPF}_6$ の存在下では、 $\text{LiPF}_6$ が分解することにより、アルミニウム表面に被膜が形成され、この被膜によってアルミニウムの溶解を抑制することができる。従って、リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ を用いることが好ましい。

## 【0022】

また本発明は、正極活物質に含まれるジルコニウムの量が、コバルトとジルコニウムの合計モル量に対して0.1モル%以上1モル%未満であることが好ましい。

## 【0023】

ジルコニウムの量が0.1モル%未満では、ジルコニウム化合物の付着面積が小さくなるため、コバルト酸リチウム表面の活性が下がりにくくなって、活物質表面上での電解液の酸化反応を抑制しにくくなる。また、ジルコニウムの量が1モル%以上になるとジルコニウム化合物の付着面積が大きくなり、表面が露出し電解液と接触するコバルト酸リチウムの表面積が減少して、放電特性が低下する。

## 【0024】

また本発明は、コバルト酸リチウムの表面に付着しているジルコニウム化合物の粒子径が100nm以上3 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

## 【0025】

ジルコニウム化合物の粒子径が100nm未満になると、コバルト酸リチウムへジルコニウムが拡散したり、付着面積が大きくなり過ぎて放電特性が低下する。またジルコニウム化合物の粒子径が3 $\mu\text{m}$ を超えてしまうと、ジルコニウムを含む化合物が活物質中で均一に分散して付着しないため、十分な効果が得られない。

## 【0026】

さらに、本発明は、正極活物質として粒子表面にジルコニウム化合物が付着しているコバルト酸リチウムを含む正極と、黒鉛材料を含む負極と、溶媒としてエチレンカーボネートを含む非水電解液とを備え、4.3V以上の充電終止電圧で充電される非水電解質二次電池の製造方法であって、前記正極活物質は、リチウム塩と四酸化三コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）とジルコニウム化合物との混合物を700℃以上900℃未満で焼成することを特徴とする。

## 【0027】

さらに、本発明の非水電解質二次電池の製造方法は、正極活物質に含まれるジルコニウムの量が、コバルトとジルコニウムの合計モル量に対して0.1モル%以上1モル%未満となるようにしたことを特徴とする。

## 【0028】

本発明の非水電解質二次電池の製造方法においては、コバルト酸リチウムの粒子表面にジルコニウム化合物が付着している正極活物質の出発原料として四酸化三コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）

$\text{Co}_3\text{O}_4$ )を用いているが、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ のCoの酸化数(2.7価)は、コバルト酸リチウムにおけるCoの酸化数(3価)に近い。そのため、正極活物質合成時には、出発原料であるリチウム化合物から $\text{Co}_3\text{O}_4$ にリチウムが拡散する反応が起こるため、原料である四酸化三コバルトの形状を維持してコバルト酸リチウムが生成するものと考えられる。このために、ジルコニウム化合物がコバルト酸リチウムを被覆したり、コバルト酸リチウム内にジルコニウム化合物が固溶・拡散せずに、粒子表面の80%以上が露出した、粒子表面にジルコニウム化合物が付着しているコバルト酸リチウムを得ることができるものと考えられる。

#### 【0029】

一方、正極活物質の出発原料として $\text{CoCO}_3$ や $\text{Co}(\text{OH})_2$ などCoの酸化数が2価であるコバルト化合物を用いた場合には、正極活物質合成時、コバルト化合物が $\text{CO}_2$ や $\text{H}_2\text{O}$ を放出する熱分解反応が起こり、 $\text{CoO}$ となる。そして、リチウム化合物からCoの酸化数が2価である $\text{CoO}$ にリチウムが拡散し、コバルトの酸化数が3価であるコバルト酸リチウムが生成するが、このような原料の熱分解を経由するために、コバルト酸リチウム内にジルコニウム化合物が固溶・拡散してしまったり、ジルコニウム化合物がコバルト酸リチウムを被覆してしまうものと考えられる。

#### 【0030】

また本発明においては、充電終止電圧を4.5V以上とすると、コバルト酸リチウムの結晶構造の崩壊による影響が大きくなるため、電池の充電電圧としては4.3~4.4Vであることが好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0031】

本発明によれば、充放電サイクル特性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0032】

以下、本発明を以下の実施例に基づき詳細に説明するが、本発明は実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

#### 【0033】

##### (実験1)

実験1においては、リチウム化合物と四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )とジルコニウム化合物との混合物を焼成することにより得られた正極活物質を用い、充電終止電圧をそれぞれ4.2V、4.4Vとして充放電を行った場合のサイクル特性を検討した。そして、充電終止電圧を高い電圧で設定した場合における、本発明による非水電解質電池の優位性について検討した。具体的には、本発明の実施例として、以下に示す実施例1-1~実施例1-2の本発明電池A1~A2を作製すると共に、比較例として比較電池X1を作製して評価した。

#### 【0034】

##### (実施例1-1)

##### [正極活物質の作製]

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (リチウム塩)と四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )と $\text{ZrO}_2$ (ジルコニウム化合物)とを、Li:Co:Zrのモル比が1:0.995:0.005となるようにして石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて850℃で20時間熱処理後に粉碎することにより、平均粒子径が $14.0\mu\text{m}$ のリチウム含有遷移金属複合酸化物を得た。BET比表面積は $0.38\text{m}^2/\text{g}$ であった。得られた活物質のTEM(透過型電子顕微鏡)写真を図1に示す。また、図1のTEM写真に示した2箇所の点(スポット1と2)における含有金属元素(Co、Zr)の定性をEDS(エネルギー分散分光法)により評価したEDSスペクトルを図2~3に示した。

#### 【0035】

図1～3より、正極活物質であるコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) 表面上に1～2  $\mu\text{m}$ のジルコニウム ( $\text{Zr}$ ) を含む化合物が付着していることがわかった。ジルコニウム ( $\text{Zr}$ ) を含む化合物粒子の付着は $\text{LiCoO}_2$ 粒子の表面に数箇所認められる。正極活物質の粒子径は14.0  $\mu\text{m}$ であることから、 $\text{LiCoO}_2$ 表面の80%以上が露出していることがわかる。

#### 【0036】

また、図2～3より、スポット1ではCoが殆ど検出されず、スポット2ではZrが全く検出されていないことが明らかとなった。これにより、Zrは $\text{LiCoO}_2$ には固溶しておらず、ジルコニウム化合物粒子として独立に存在(付着)していることがわかる。

#### 【0037】

##### [正極の作製]

上記で得た正極活物質に、導電剤としての炭素と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンと、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンとを、活物質と導電剤と結着剤の重量比が90:5:5の比率になるようにして加えた後に混練して、正極スラリーを作製した。そして、作製したスラリーを集電体としてのアルミニウム箔上に塗布した後、乾燥させて、圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付け、正極を作製した。

#### 【0038】

##### [負極の作製]

増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースを水に溶かした水溶液中に、人造黒鉛(黒鉛材料)と、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴムとを、人造黒鉛と結着剤と増粘剤の重量比が95:3:2の比率になるようにして加えて混練し、負極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔上に塗布した後、乾燥させて、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付け、負極を作製した。

#### 【0039】

##### [電解液の作製]

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比1:9で混合した溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )を、濃度が1 mol/Lとなるように溶解して、電解液を作製した。

#### 【0040】

##### [電池の作製]

上記で得た正極および負極を、セパレーターを介して対向するように巻取って巻取り体を作製し、Ar雰囲気下のグローブボックス中で、巻取り体を電解液とともにアルミニウムラミネートに封入して、厚み3.6 mm、幅3.5 cm、長さ6.2 cmの本発明電池A1を作製した。尚、本発明電池A1の正極と負極の対向する部分の充電容量比は、電池を4.4 Vで充電したときに1.15となるようにした。

#### 【0041】

##### (実施例1-2)

電解液の作製において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比3:7で混合したこと以外は、実施例1-1と同様にして本発明電池A2を作製した。

#### 【0042】

##### (比較例1-1)

正極活物質の作製において、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ をLi:Coのモル比が1:1となるようにしたこと以外は、実施例1-1と同様にして比較電池X1を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は11.0  $\mu\text{m}$ 、BET比表面積は0.33  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

#### 【0043】

##### [サイクル特性の評価]

作製した本発明電池A1、A2及び比較電池X1を、650mAの定電流で、電圧が4.2 V、4.4 Vに達するまで充電し、さらに、それぞれ定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が2.75Vに達するまで放電することにより電池の放電容



量(mAh)を測定し、これを1サイクルとして充放電サイクル試験を行った。300サイクル後の容量維持率を表1に示す。容量維持率は、サイクル後放電容量/1サイクル目放電容量×100(%)により算出した。尚、サイクル数が増すことにより容量劣化が著しくなったため、比較例1-1の4.4V充電時におけるサイクル試験は、100サイクルで試験を中止している。尚、比較電池X1の100サイクル時における容量維持率は28.5%であった。

【0044】

【表1】

	正極活物質中のZrの含有量 (モル%)	電解液中のEC 比率 (体積%)	300サイクル後の 容量維持率(%)	
			充電終止電 圧 4.2V	充電終止 電圧 4.4V
本発明電池A1	0.5	10	91.8	91.0
本発明電池A2	0.5	30	93.4	49.9
比較電池X1	0	30	89.3	—

【0045】

表1より、充電終止電圧4.2Vで充放電した場合には、本発明電池A1、A2、比較電池X1ともに、300サイクル後の容量維持率は89.3%以上と高い容量維持率が得られている。充電終止電圧4.4Vで充放電した場合、本発明電池A1、A2では300サイクルまで充放電可能であるが、比較電池X1では300サイクルまで充放電できない。従って、本発明により優れた充放電サイクル特性が得られることがわかる。

【0046】

本発明電池A1及びA2においては、粒子表面にジルコニウム化合物が付着し、粒子表面が80%以上露出して、電解液と接触しているコバルト酸リチウムを作製してこれを正極活物質として用いたので、活物質表面上での電解液の酸化反応が抑制されたと考えられる。これにより、充電終止電圧を4.4Vとして充放電した場合でも、サイクル特性が大きく低下しなかったものと考えられる。

【0047】

特に、電解液中のECの含有率が10体積%である本発明電池A2では、300サイクル後の容量維持率が91.0%と、高い容量維持率が得られた。

【0048】

(実験2)

実験2においては、リチウム化合物と四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )とジルコニウム化合物との混合物を焼成することにより得られた正極活物質を用い、充電終止電圧を4.4Vとして充放電を行い、電解液溶媒におけるエチレンカーボネート(EC)の含有割合を変化させてサイクル特性を検討した。そして、本発明電池におけるサイクル特性の、電解液溶媒におけるEC含有割合の依存性について検討した。また、正極活物質に含まれるジルコニウムの量を変化させ、サイクル特性について検討した。そして、本発明電池におけるサイクル特性の、正極活物質に含まれるジルコニウム量の依存性についても検討した。具体的には、本発明の実施例として、以下に示す実施例2-1～実施例2-4の本発明電池B1～B4を作製すると共に、比較例として比較電池Y1～Y2を作製して評価した。

【0049】

(実施例2-1)

電解液の作製において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DE C)とを体積比1:9で混合し、実施例1-1と同様にして非水電解質二次電池B1を作製

し、充放電サイクル特性を評価した。尚、この電池の構成は、本発明電池 A 1 と同一である。

【0050】

(実施例 2-2)

電解液の作製において、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを体積比 2:8 で混合したこと以外は、実施例 1-1 と同様にして非水電解質二次電池 B 2 を作製し、充放電サイクル特性を評価した。

【0051】

(実施例 2-3)

電解液の作製において、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを体積比 3:7 で混合したこと以外は、実施例 1-1 と同様にして本発明電池 B 3 を作製した。尚、この電池の構成は、本発明電池 A 2 と同一である。

【0052】

(実施例 2-4)

正極活物質の作製において、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{ZrO}_2$  を、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zr}$  のモル比が 1:0.99:0.01 となるようにしたこと以外は、実施例 1-1 と同様にして本発明電池 B 4 を作製した。尚、得られた正極活物質の平均粒子径は  $13.8\mu\text{m}$ 、BET 比表面積は  $0.43\text{m}^2/\text{g}$  であった。

【0053】

(比較例 2-1)

電解液の作製において、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを体積比 3:7 で混合し、比較例 1-1 と同様にして比較電池 Y 1 を作製した。尚、この電池の構成は、比較電池 X 1 と同一である。

【0054】

(比較例 2-2)

電解液の作製において、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを体積比 1:9 で混合したこと以外は、比較例 1-1 と同様にして比較電池 Y 2 を作製した。

【0055】

[サイクル特性の評価]

作製した本発明電池 B 1 ~ B 4 及び比較電池 Y 1 ~ Y 2 について、充電終止電圧を 4.4 V とし、実施例 1 と同様にして、充放電サイクル試験を行った。100、300、500 サイクル後の容量維持率を表 2 に、各電池の充放電サイクル特性を図 4 に示す。尚、サイクル数が増すことにより容量劣化が著しくなったため、比較例 2-1 及び比較例 2-2 は 100 サイクルで試験を中止し、実施例 2-3 及び実施例 2-4 では 300 サイクルで試験を中止した。

【0056】

【表 2】

	Zr 含有量 (モル%)	電解液中の EC 比率 (体積%)	容量維持率 (%)		
			100 サイクル後	300 サイクル後	500 サイクル後
本発明電池 B 1 (A 1)	0.5	10	94.6%	91.0%	87.9%
本発明電池 B 2	0.5	20	93.2%	87.8%	77.2%
本発明電池 B 3 (A 2)	0.5	30	92.4%	49.9%	—
本発明電池 B 4	1.0	30	92.0%	24.7%	—
比較電池 Y 1 (X 1)	0	30	28.5%	—	—
比較電池 Y 2	0	10	7.8%	—	—

## 【0057】

表 2 及び図 4 より、充電終止電圧 4.4 V で充放電した場合、本発明電池 B 1 ～ B 4 では、300 サイクル以上充放電できたのに対し、比較電池 Y 1 ～ Y 2 では、100 サイクルまでしか充放電できなかったことがわかる。これにより、本発明電池 B 1 ～ B 4 は比較電池 Y 1 ～ Y 2 よりも優れた充放電サイクル特性を示す。

## 【0058】

また、電解液の溶媒中におけるエチレンカーボネート (EC) の含有割合が 10 ～ 20 体積 % である本発明電池 B 1 及び B 2 は、500 サイクルまで充放電が可能で、特に充放電サイクル特性が優れることがわかった。また、溶媒中における EC の含有割合が 10 体積 % である本発明電池 B 1 では、500 サイクル後の容量維持率が 87.9% と特に高い値が得られた。

## 【0059】

さらに、本発明電池 B 3 と本発明電池 B 4 とを比較するに、ジルコニウム (Zr) の含有割合が Zr と Co の総和モル量に対して 1 モル % 未満である本発明電池 B 3 の方が優れたサイクル特性を示すことがわかった。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0060】

【図 1】 実施例 1-1 において作製した正極活物質の透過型電子顕微鏡写真。

【図 2】 図 1 におけるスポット 1 の部分の EDS スペクトルを示す図。

【図 3】 図 1 におけるスポット 2 の部分の EDS スペクトルを示す図。

【図 4】 本発明に従う電池の充放電サイクル特性を示す図。

## 【符号の説明】

## 【0061】

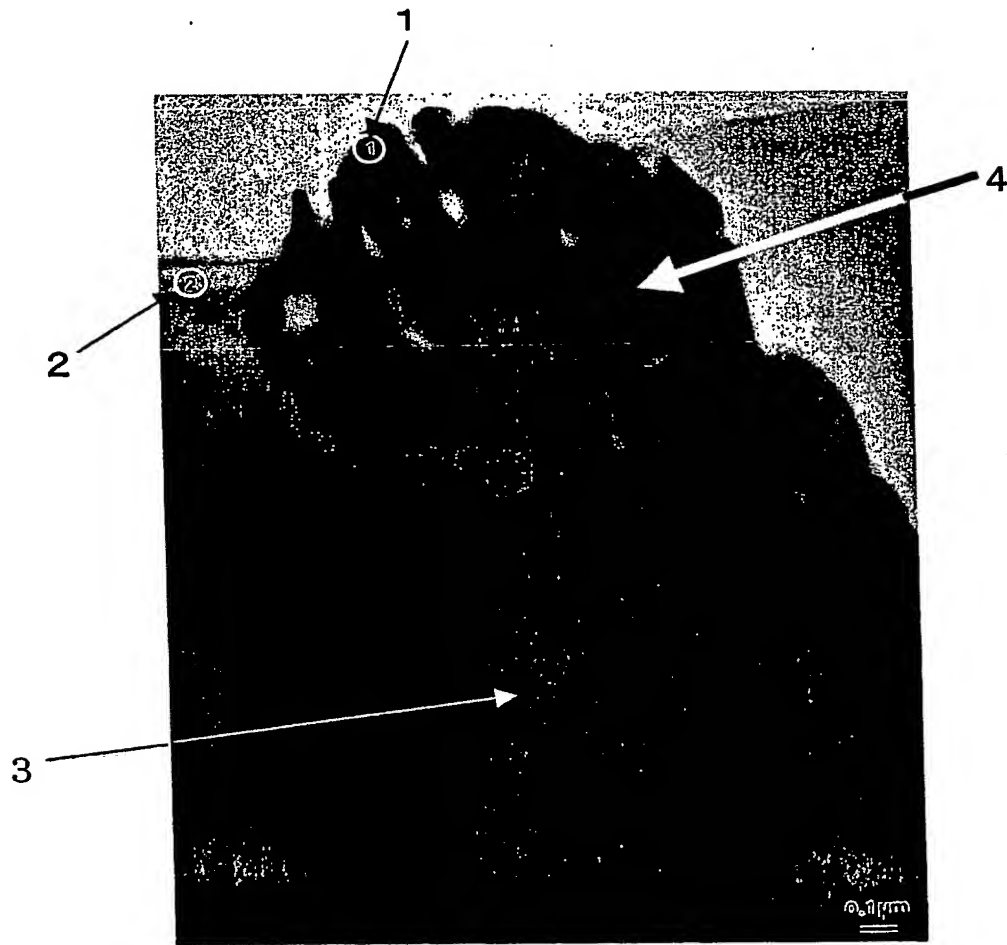
1 … スポット 1

2 … スポット 2

3 … コバルト酸リチウム (LiCoO<sub>2</sub>)

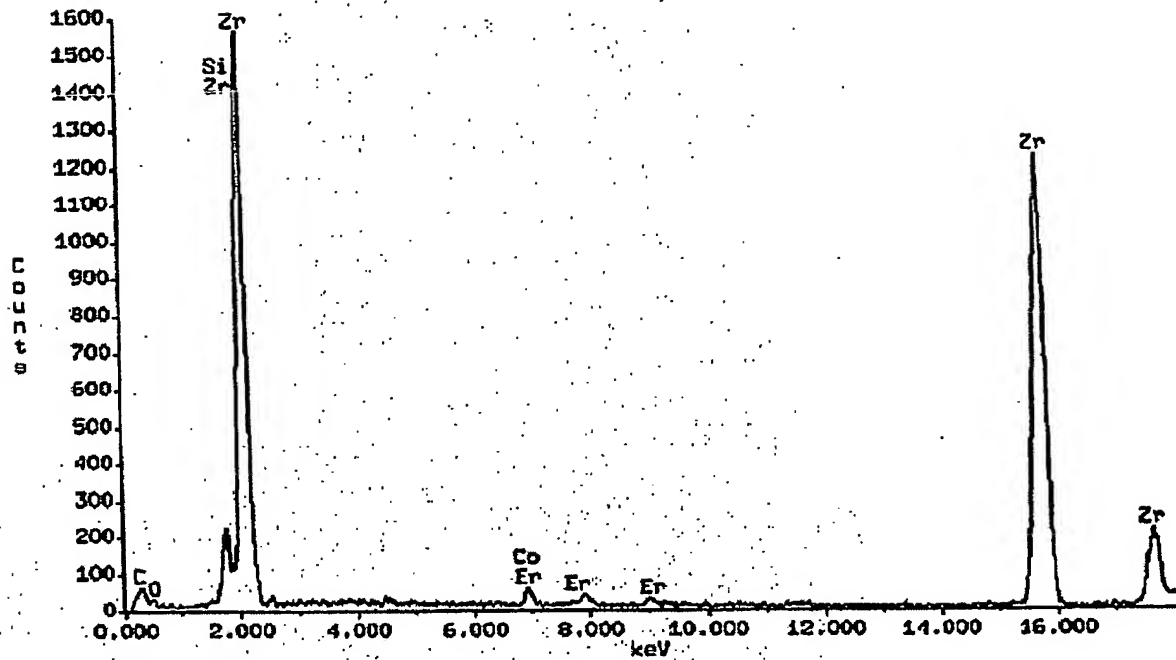
4 … ジルコニウム (Zr) 化合物

【書類名】 図面  
【図 1】

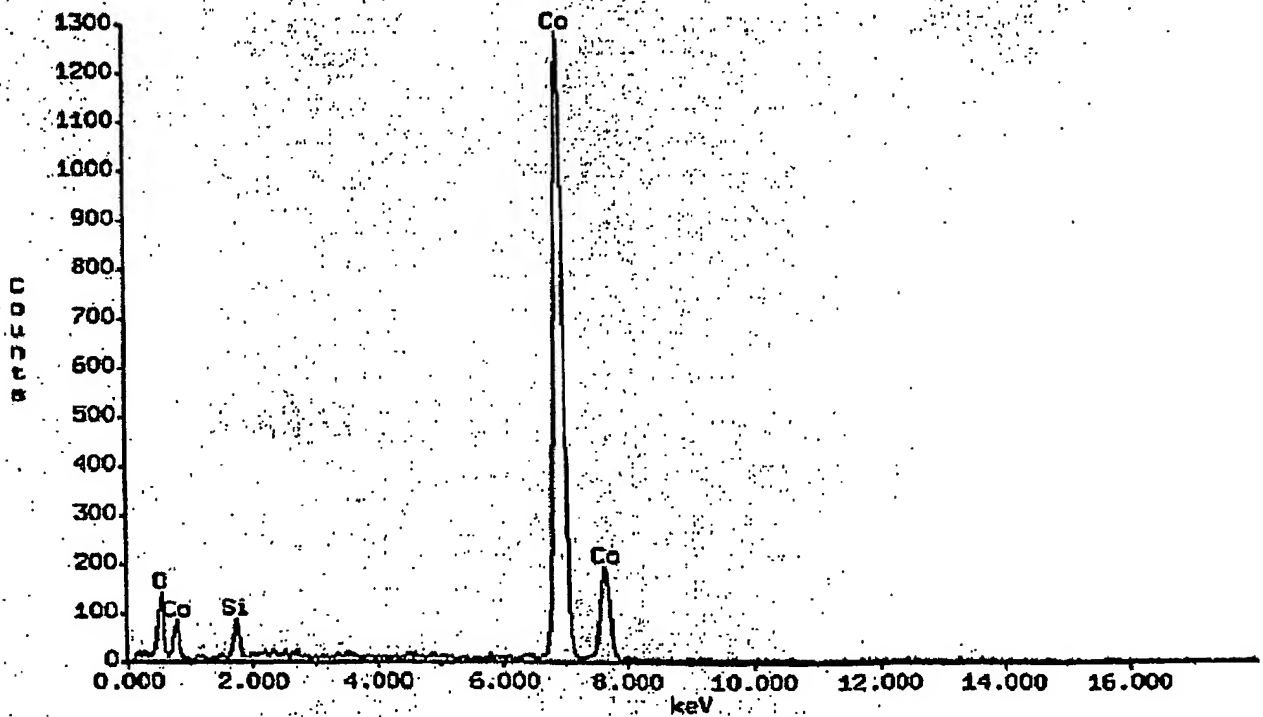


BEST AVAILABLE COPY

【図 2】

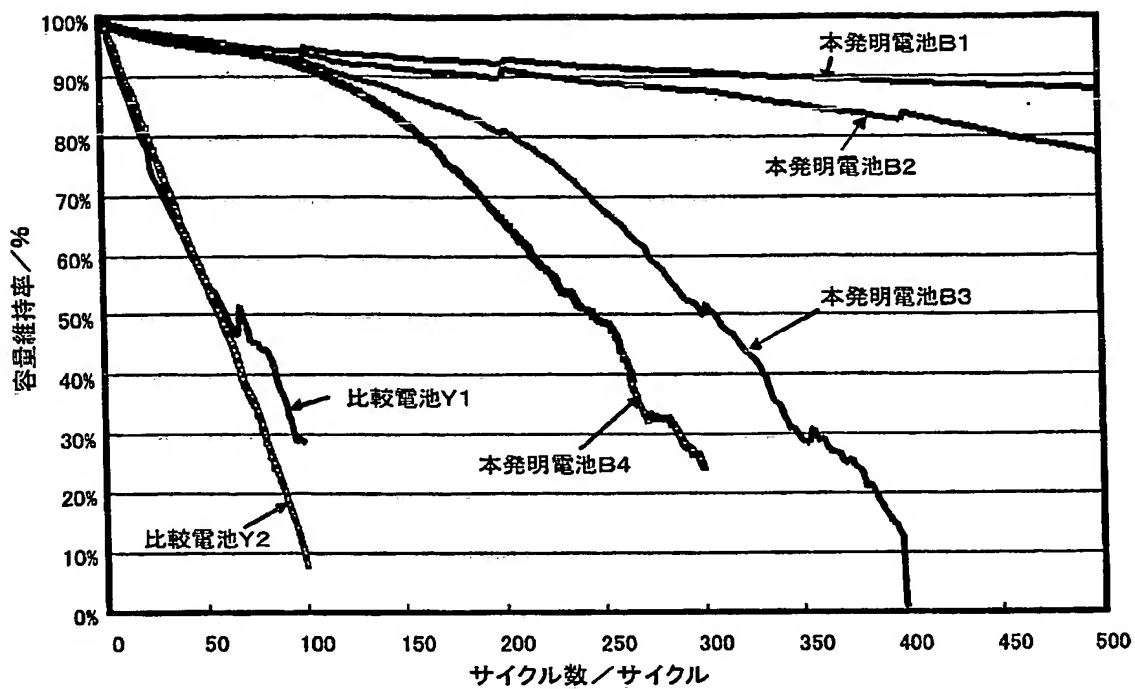


【図 3】



BEST AVAILABLE COPY

【図 4】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 正極活物質としてコバルト酸リチウムを含む正極と、黒鉛材料を含む負極と、溶媒としてエチレンカーボネートを含む非水電解液とを備え、4.3 V以上の充電終止電圧で充電される非水電解質二次電池において、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を得る。

**【解決手段】** リチウム塩と四酸化三コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) とジルコニウム化合物との混合物を焼成することにより得られ、粒子表面にジルコニウム化合物が付着しているコバルト酸リチウムを正極活物質として用いる。

**【選択図】** 図4



特願 2 0 0 3 - 3 1 7 4 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 8 8 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

氏 名

三洋電機株式会社